

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

FACULTAD DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

Complejos de manganeso(I) derivados de benzamidinatogermilenos: Reactividad con nucleófilos aniónicos

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

MÁSTER EN QUÍMICA Y DESARROLLO SOSTENIBLE

LAURA GONZÁLEZ ÁLVAREZ

JULIO 2015

LAURA GONZÁLEZ ÁLVAREZ

Estudiante del Máster “Química y Desarrollo Sostenible”

PRESENTA

La Memoria titulada “**Complejos de manganeso(I) derivados de benzamidinatogermilenos: Reactividad con nucleófilos aniónicos**”, que ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo bajo la dirección de los doctores Javier A. Cabeza de Marco y Pablo García Álvarez, quienes autorizan su presentación para que sea calificada como Trabajo de Fin de Máster.

Oviedo, Julio 2015

Fdo.: Laura González Álvarez

Fdo.: Javier A. Cabeza de Marco

Profesor Tutor

Fdo.: Pablo García Álvarez

Co-Tutor

ABREVIATURAS

CNH	carbeno <i>N</i> -heterocíclico
d	doblete (RMN), débil (IR)
f	fuerte
g	gramo
h	hora
{ ¹ H}	desacoplado de protón
HMDS	N(SiMe ₃) ₂
Hz	hertzio
ⁱ Pr	isopropilo
ⁱ Pr ₂ bzam	N,N'-bis(isopropil)benzamidinato
IR	infrarrojo
<i>J</i>	constante de acoplamiento
K	grados Kelvin
M	metal de transición
m	multiplete (RMN), media (IR)
Me	metilo
MS	espectro de masas
OTf	triflato
Ph	fenilo
ppm	parte por millón
RMN	resonancia magnética nuclear
s	segundo, singlete (RMN)
^t Bu	<i>tert</i> -butilo
^t Bu ₂ bzam	N,N'-bis(<i>tert</i> -butil)benzamidinato
TP	tetrileno pesado
uma	unidad de masa atómica
δ	desplazamiento químico

ÍNDICE

1. Introducción	1
1.1. Los tetrilenos pesados (TPs) y su química de coordinación	3
1.2. La química de coordinación de amidinato-TPs	6
1.3. Objetivos de este trabajo	9
2. Resultados y Discusión	11
2.1. Reactividad de $[\text{MnBr}\{\text{Ge}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{bzam})\textit{i}\text{Bu}\}(\text{CO})_4]$ (1) con $\text{Li}\textit{i}\text{Bu}$ y LiPh	13
2.2. Síntesis de $[\text{MnBr}\{\text{Ge}(\textit{i}\text{Bu}_2\text{bzam})\textit{i}\text{Bu}\}(\text{CO})_4]$ (6) y reactividad con LiMe , $\text{Li}\textit{i}\text{Bu}$ y LiPh	16
2.3. Reactividad de $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ con los germilenos A y B	19
3. Conclusiones	25
4. Parte Experimental	29
4.1. Consideraciones generales	31
4.2. Estudios de difracción de rayos X	32
4.3. Preparación y caracterización de los compuestos 5–11	33
5. Datos Cristalográficos	43
6. Referencias	49

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Los tetrilenos pesados (TPs) y su química de coordinación

Los parientes más pesados de los carbenos, cuyos miembros más simples responden a la fórmula general EX_2 (sililenos $E = Si$, germilenos $E = Ge$, estannilenos $E = Sn$, plumbilenos $E = Pb$; $X =$ grupo aniónico) y que son conocidos comúnmente como tetrilenos pesados (TPs), son especies de gran interés en la química de los elementos representativos.¹⁻⁴ Estas moléculas están equipadas, en su estado fundamental, con un centro nucleófilo (par de electrones) y otro electrófilo (orbital p accesible) en el átomo E, lo que les permite comportarse como ácidos y bases de Lewis. Es importante destacar que, de modo general, los TPs son más ácidos cuanto más abajo esté E en el grupo 14.

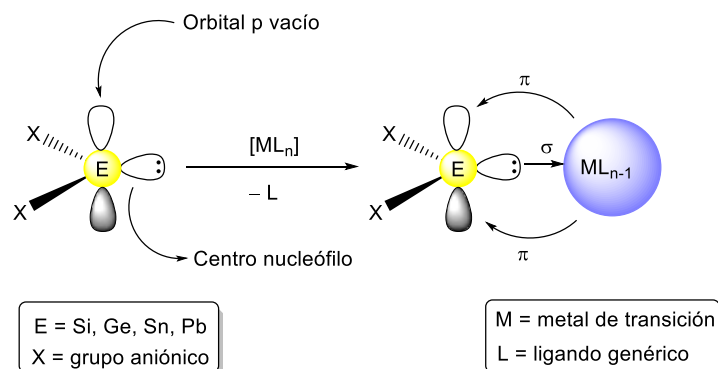


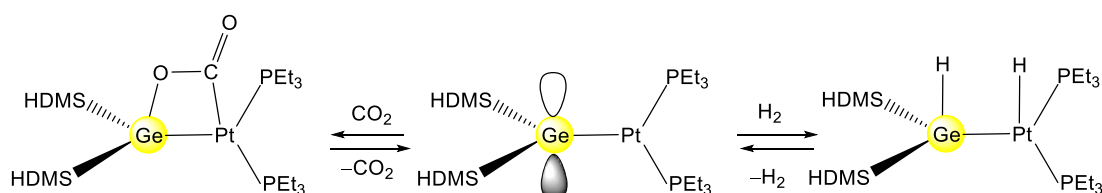
Figura 1.1. Coordinación de TPs a metales de transición.

En lo que se refiere a su química de coordinación, los TPs pueden actuar como ligandos σ -dadores (a través del par de electrones) y π -aceptores (recibiendo densidad electrónica en el orbital p) frente a metales de transición (M) (Figura 1.1). Se conocen complejos de TPs con casi todos los Ms de la tabla periódica.^{3,4} Sin embargo, fundamentalmente en lo que se refiere a estudios sistemáticos de reactividad y/o catálisis con sus complejos, la química de coordinación de los TPs está muy lejos de la madurez alcanzada por la de sus parientes los carbenos y, particularmente, los carbenos *N*-heterocíclicos (CNHs).⁵ Esto es sorprendente teniendo en cuenta que los primeros bis(amido)-TPs estables se conocen desde los años 70,^{2e,6} mucho antes que el primer CNH

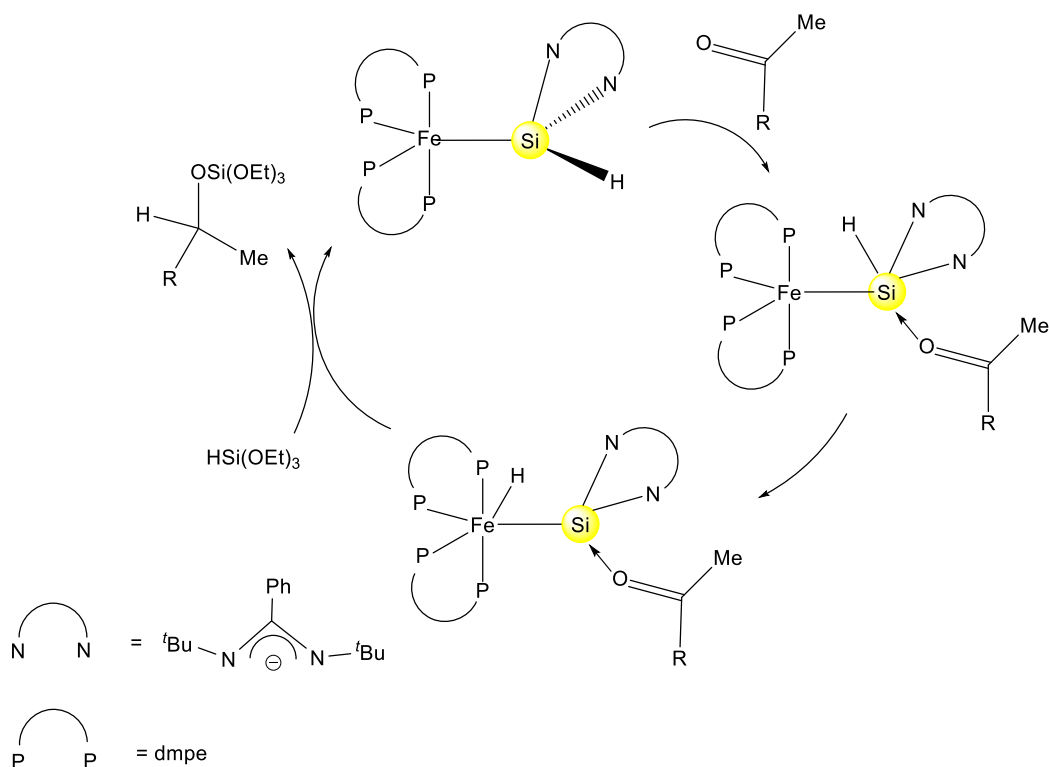
estable descrito por Arduengo y colaboradores en 1991.⁷ Este subdesarrollo se debe fundamentalmente a la baja estabilidad general de los complejos TP–M, tanto frente al aire y a la humedad (hidrólisis y/u oxidación)⁸ como frente a procesos de sustitución (desplazamiento por otros ligandos), ya que los enlaces E–X son muy polares y reactivos y los enlaces E–M son generalmente débiles.⁹ Esta inestabilidad de sus complejos se acentúa cuanto más abajo esté E en el grupo 14, puesto que la polaridad de los enlaces E–X aumenta y la capacidad dadora del átomo E disminuye. Además, la síntesis de la mayoría de los complejos TP–Ms se lleva a cabo usando los TPs en estado puro como reactivos,^{3,4} con las dificultades que ello conlleva por su inestabilidad frente al aire y a la humedad. Esto supone una desventaja frente a la mayoría de los CNHs, que generalmente no necesitan ser aislados para la preparación de sus complejos metálicos (p. ej., los imidazol-2-ilidenos se pueden generar *in situ* desprotonando sales de imidazolio). Esta complicación se acentúa en el caso de los sililenos, que se tienen que preparar por reducción de derivados de silicio(IV) al no haber precursores de silicio(II) de fácil acceso.

A pesar de los problemas mencionados a nivel de síntesis y estabilidad relacionados con los TPs, su química de coordinación no ha dejado de avanzar desde los años 70. Esto se debe fundamentalmente a que en algunos complejos TP–M la reactividad no sólo se centra en el M, sino también en el átomo E del TP, siendo estos capaces de promover transformaciones inalcanzables usando ligandos espectadores convencionales como fosfanos o CNHs.^{10–13} Por ejemplo, Holl y colaboradores han descrito que moléculas pequeñas de alto valor sintético, como H₂ o CO₂, pueden activarse de modo reversible por medio de una cooperación Ge–Pt (Esquema 1.1).¹⁰ En otro ejemplo más reciente, el grupo de Driess ha descrito la capacidad que tiene un amidinato(hidruro)silileno coordinado a hierro para activar varias cetonas y promover su hidrosililación catalítica con excelentes conversiones. Se estableció que el paso

determinante de la reacción es una migración 1,2 desde el hidrógeno del silileno al átomo de hierro, la cual está promovida por la formación previa de un aducto ácido-base entre la cetona y el silileno (Esquema 1.2).¹¹ Es destacable la gran acidez del átomo de silicio del ligando, que a pesar de que su orbital p se encuentra parcialmente ocupado por uno de los nitrógenos del grupo amidinato, es capaz de formar el mencionado aducto con la cetona.



Esquema 1.1. Activación reversible de H_2 y CO_2 por un bis(amido)germileno de platino.



Esquema 1.2. Hidrosililación de cetonas promovida por un amidinato(hidruro)silileno de hierro.

1.2. La química de coordinación de amidinato-TPs

Actualmente, la química de coordinación de TP's se encuentra dominada por ligandos donde al menos uno de los grupos X del TP es un amidinato. Estos TP's son del tipo estabilizado intramolecularmente, puesto que formalmente están provistos de un fragmento YSD monoaniónico (Y = fragmento monoaniónico, S = separador, D = fragmento neutro dador), cuyo átomo D (en este caso uno de los nitrógenos del amidinato) interacciona con el orbital p del átomo E (Figura 1.2). La relevancia y expansión de los amidinato-TP's como ligandos es tal que desde la síntesis de los primeros complejos de hierro y wolframio en 2008 por el grupo de Roesky¹⁴ se han descrito más de cien (amidinato-TP)-Ms con la mayoría de los grupos de la tabla periódica (excepto el grupo 3).^{4a} Más relevante es el hecho de que muchos de estos complejos han demostrado ser catalíticamente activos en procesos de interés, como acoplamientos Sonogashira,¹³ hidrosililación de cetonas,^{11,15} reacciones de acoplamiento de halogenuros de arilo con reactivos de Grignard,¹⁶ cicloadiciones [2+2+2]¹⁷ y reacciones de borilación de enlaces C-H de arenos.¹⁸ Esto contrasta con las pocas aplicaciones catalíticas descritas en los últimos 40 años para complejos con otros TP's.^{4d,19}

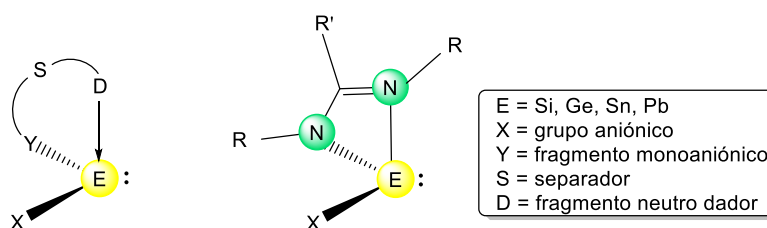
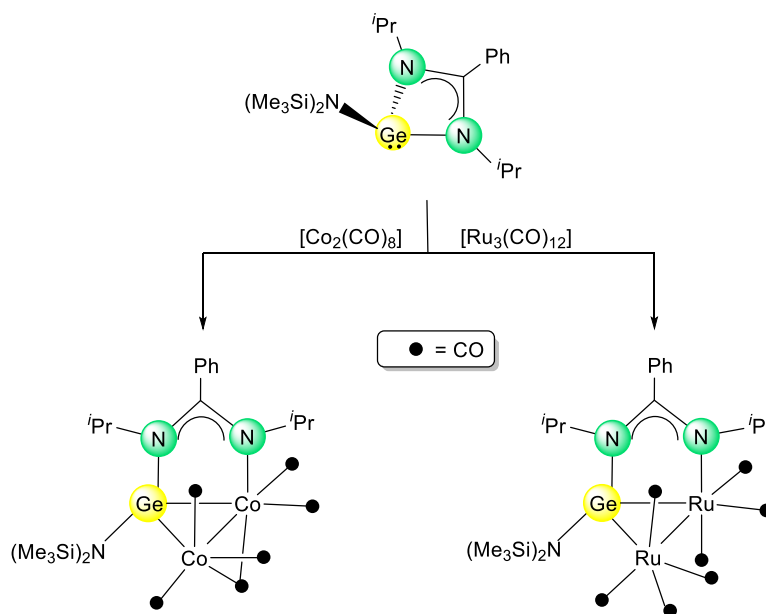


Figura 1.2. TP estabilizado intramolecularmente (izqda.) y amidinato-TP (dcha.).

Las contribuciones de nuestro grupo de investigación a la química de coordinación de amidinato-TP's han sido notables en los últimos tres años,^{4a,20} destacando el descubrimiento de modos de coordinación sin precedentes para este tipo de ligandos. Por ejemplo, se ha observado que el germileno $\text{Ge}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{bzam})(\text{HMDS})$ [$\text{}^i\text{Pr}_2\text{bzam} = \text{N,N}'$ -

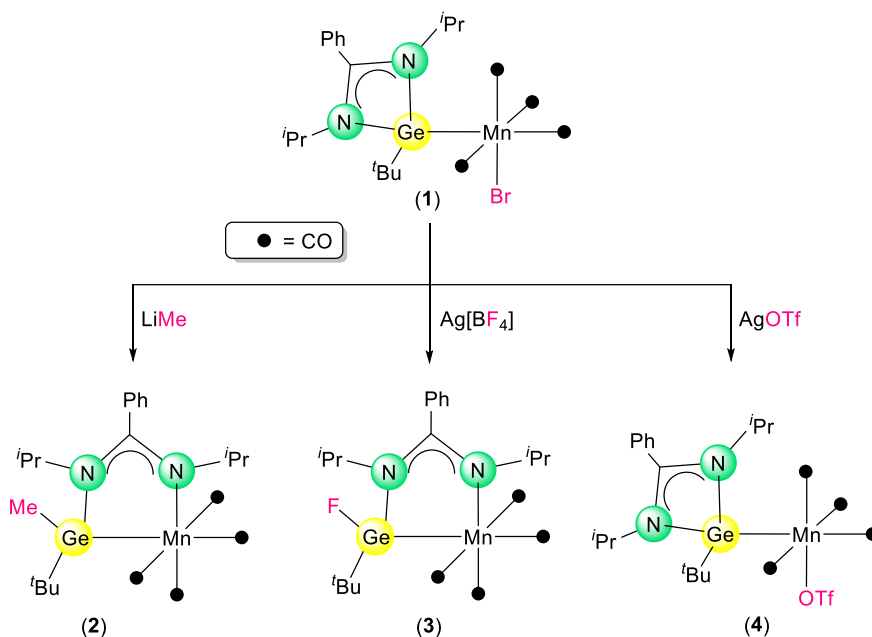
bis(isopropil)benzamidinato; HMDS = $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$], que sólo tiene disponible un par de electrones sobre el átomo de Ge, puede transformarse en un ligando puente $\kappa^2\text{Ge},\text{N}$ -iminagermileno, dador de cuatro electrones, cuando se hace reaccionar con $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (Esquema 1.3).^{20f} En la formación de estos complejos binucleares se ha producido la rotura de un enlace Ge–N y la transferencia del grupo imina al centro metálico. Debemos destacar que, hasta la publicación de estos resultados, el único modo de coordinación conocido para fragmentos amidinato-TP era terminal $\kappa^1\text{E}$.^{4a} En trabajos posteriores, se ha podido establecer, tanto a nivel experimental como teórico, que el tamaño de los grupos NR del fragmento amidinato es crucial para que este tipo de coordinación bidentada sea viable (estos deben ser menos voluminosos que un grupo N^tBu).^{20b,d,e}



Esquema 1.3. Reactividad de $\text{Ge}(\text{iPr}_2\text{bzam})(\text{HMDS})$ con $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$: Formación de ligandos puente $\mu\text{-}\kappa^2\text{Ge},\text{N}$ -iminagermileno.

Recientemente, realizando los primeros estudios con complejos de manganeso y amidinato-germilenos,^{20c} hemos descrito que el modo de coordinación bidentado $\kappa^2\text{Ge},\text{N}$ anteriormente mencionado también es posible en complejos mononucleares. Así, en las

reacciones del derivado de manganeso $[\text{MnBr}\{\text{Ge}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{bzam})\text{}^t\text{Bu}\}(\text{CO})_4]$ (**1**), preparado fácilmente por reacción de $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ con el germileno $\text{Ge}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{bzam})\text{}^t\text{Bu}$ (**A**), con LiMe y $\text{Ag}[\text{BF}_4]$, se formaron los complejos $[\text{Mn}\{\kappa^2\text{Ge},N\text{-GeMe}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{bzam})\text{}^t\text{Bu}\}(\text{CO})_4]$ (**2**) y $[\text{Mn}\{\kappa^2\text{Ge},N\text{-GeF}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{bzam})\text{}^t\text{Bu}\}(\text{CO})_4]$ (**3**), respectivamente (Esquema 1.4).^{20c}



Esquema 1.4. Reactividad de **1** con nucleófilos aniónicos. Formación de ligandos $\kappa^2\text{Ge},N$ -iminagermanato.

Estos complejos están provistos de un ligando aniónico de tipo $\kappa^2\text{Ge},N$ -iminagermanato dador de tres electrones. La formación de **2** y **3** implica que, tras la transmetalación del ligando bromuro de **1**, tiene lugar una migración del nucleófilo empleado (Me^- y F^-) al átomo de Ge,²¹ lo que produce la apertura de un brazo del amidinato y la coordinación posterior del grupo imina liberado al átomo de Mn. Sin embargo, se pudo comprobar que esta migración no ocurre siempre, puesto que sumado al hecho de que **1** es estable, la reacción de **1** con AgOTf [OTf = triflato] dio lugar simplemente al producto de transmetalación $[\text{Mn}(\text{OTf})\{\text{Ge}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{bzam})\text{}^t\text{Bu}\}(\text{CO})_4]$ (**4**) (Esquema 1.4). Las razones por las que los aniones Me^- y F^- migran al átomo de germanio

dando lugar a los derivados κ^2Ge,N -iminagermanato **2** y **3** y, sin embargo, el anión OTf⁻ de **4** o el propio Br⁻ de **1** se mantienen unidos al átomo de manganeso no están claras.

1.3. Objetivos de este trabajo

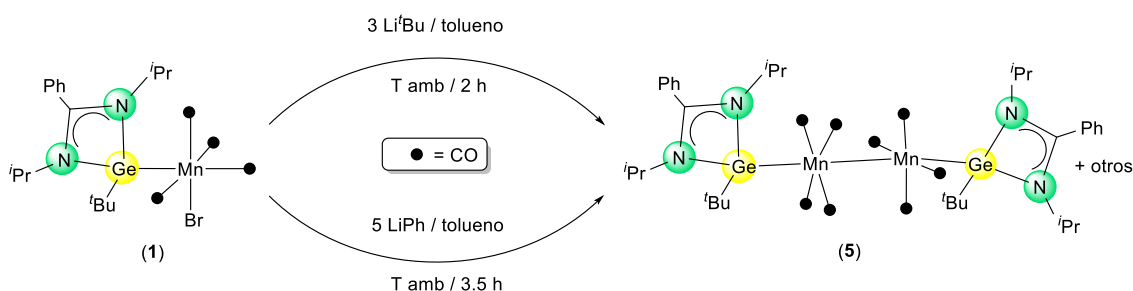
Considerado el gran interés que existe en la química de coordinación de amidinato-TPs y teniendo en cuenta los escenarios abiertos por nuestro grupo de investigación en este tema, nos planteamos ampliar los estudios realizados con amidinato-germilenos y complejos de manganeso (se ha de tener en cuenta que apenas hay complejos de manganeso y ligandos TP de cualquier tipo^{3,4,22}). Para ello nos planteamos:

- Estudiar la reactividad de **1** con otros nucleófilos distintos a los descritos.
- Estudiar la reactividad de un análogo de **1**, equipado con grupos N^tBu en su fragmento amidinato, con varios nucleófilos. Esto nos permitiría evaluar si la coordinación bidentada κ^2Ge,N , que no era posible en complejos binucleares de rutenio y cobalto cuando los grupos NR eran voluminosos, es viable en derivados mononucleares.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1. Reactividad de $[\text{MnBr}\{\kappa^1\text{Ge-Ge}(\textit{iPr}_2\text{bzam})\textit{tBu}\}(\text{CO})_4]$ (**1**) con Li^tBu y LiPh

Las reacciones del compuesto **1** con Li^tBu y LiPh en tolueno a temperatura ambiente dieron mezclas (análisis IR $\nu(\text{CO})$ de los crudos de reacción) en las cuales se formó como producto mayoritario el derivado disustituido de $\text{Mn}(0)$ $[\text{Mn}_2\{\kappa^1\text{Ge-Ge}(\textit{iPr}_2\text{bzam})\textit{tBu}\}_2(\text{CO})_8]$ (**5**) (Esquema 2.1). En ambos casos, fue necesaria la adición de un exceso de los reactivos para la completa desaparición del compuesto de partida. En el caso del Li^tBu el compuesto **5** pudo ser aislado, tras columna cromatográfica, como un sólido amarillo con un rendimiento del 42 %. Por el contrario, la reacción con LiPh es menos limpia y el proceso de purificación cromatográfica no permitió aislar **5** de forma pura (ver parte experimental).



Esquema 2.1. Reactividad del compuesto **1** con Li^tBu y LiPh .

El espectro de IR del compuesto **5** presenta sólo una banda de tensión $\nu(\text{CO})$ característica a 1933 cm^{-1} . En su espectro de ^1H -RMN se identifican las señales correspondientes a los germilenos $\text{Ge}(\textit{iPr}_2\text{bzam})\textit{tBu}$ (**A**) coordinados, que son equivalentes, observándose cómo las señales de los metilos de los ^tBu y grupos \textit{iPr} [$\delta = 1.41$ (s, 18 H, 6 CH_3 de 2 ^tBu), 1.24 (d, 12 H, 4 CH_3 de 2 \textit{iPr}), 0.99 (d, 12 H, 4 CH_3 de 2 \textit{iPr})] aparecen ligeramente desapantalladas con respecto a las del ligando libre [$\delta = 1.35$ (s, 9 H, 3 CH_3 de ^tBu), 1.09 (d, 6 H, 2 CH_3 de \textit{iPr}), 0.95 (d, 6 H, 2 CH_3 de \textit{iPr})].

La estructura de **5** se determinó inequívocamente por difracción de rayos X de monocristal (Figura 2.1, Tabla 2.1). La molécula contiene dos átomos de Mn unidos entre sí por un enlace metal–metal (2.8690(7) Å), cuya distancia es del mismo orden que las descritas para $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]^{23}$ y otros derivados disustituídos de fórmula $[\text{Mn}_2\{\kappa^1 P\text{-PR}_3\}_2(\text{CO})_8]^{24}$. Cada metal se encuentra en un entorno octaédrico y posee coordinados el germileno **A** y cuatro ligandos carbonilo. Los dos germilenos se sitúan en las posiciones axiales, estando los enlaces Mn–Ge aproximadamente alineados con el enlace Mn–Mn ($\text{Ge1–Mn1–Mn2} = 169.87(2)^\circ$ y $\text{Ge2–Mn2–Mn1} = 172.48(2)^\circ$). Los carbonilos ocupan las posiciones ecuatoriales. La disposición de las dos unidades “ $\text{Mn}\{\kappa^1 \text{Ge–Ge}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{bzam})\text{}^t\text{Bu}\}(\text{CO})_4$ ” es alternada para minimizar los impedimentos estéricos entre los carbonilos de cada unidad, lo cual es habitual en derivados similares.^{23,24} Los átomos de germanio se encuentran en entornos de coordinación tetraédricos muy distorsionados, lo cual se debe fundamentalmente al pequeño ángulo de mordida de los fragmentos amidinato ($\text{N1–Ge1–N2} = 65.9(1)^\circ$ y $\text{N3–Ge2–N4} = 66.1(1)^\circ$). Las distancias Mn–Ge (2.3271(6) Å y 2.3222(6) Å) son más cortas que las encontradas en los complejos **1** y **4** (2.398(1) y 2.4232(7) Å, respectivamente)^{20c} y $[\text{Mn}(\eta^5\text{Cp})\{\kappa^1 \text{Ge–Ge}[\text{HC}(\text{CMe})(\text{NAr})_2](\text{OH})\}(\text{CO})_2]$ (2.345(1) Å; $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$),²⁵ que está provisto de un ligando germileno estabilizado por un fragmento β-dicetiminato. Se debe destacar que con anterioridad no se conocían derivados de $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ provistos de ligandos Ge-dadores terminales.

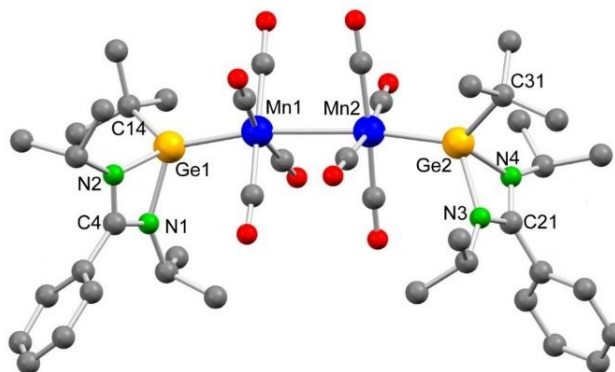


Figura 2.1. Estructura molecular del compuesto **5**.

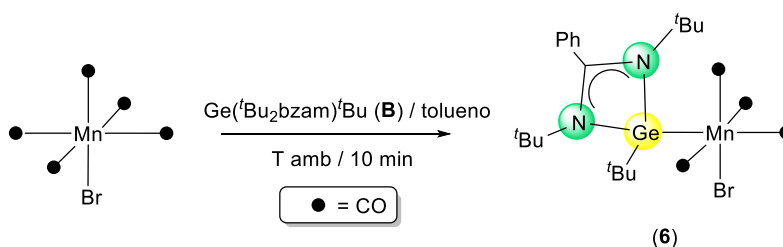
Tabla 2.1. Selección de distancias interatómicas (Å) y ángulos (°) del compuesto **5**.

Átomos	Distancia	Átomos	Ángulo
Mn1–Mn2	2.8690(7)	Ge1–Mn1–Mn2	169.87(2)
Ge1–Mn1	2.3271(6)	Ge2–Mn2–Mn1	172.48(2)
Ge2–Mn2	2.3222(6)	N1–Ge1–Mn1	116.97(8)
Ge1–C14	1.999(4)	N2–Ge1–Mn1	121.23(9)
Ge2–C31	2.000(4)	C14–Ge1–Mn1	127.2(1)
Ge1–N1	1.998(2)	N1–Ge1–N2	65.9(1)
Ge1–N2	1.982(3)	N1–Ge1–C14	103.6(1)
Ge2–N3	1.985(3)	N2–Ge1–C14	105.0(1)
Ge2–N4	2.012(2)	N3–Ge2–Mn2	120.17(9)
C4–N1	1.324(4)	N4–Ge2–Mn2	116.5(8)
C4–N2	1.328(4)	C31–Ge2–Mn2	128.1(1)
C21–N3	1.328(4)	N3–Ge2–N4	66.1(1)
C21–N4	1.326(4)	N3–Ge2–C31	104.0(1)
		N4–Ge2–C31	104.9(2)

Es importante destacar que durante la reacción de formación de **5**, tanto usando Li^tBu como LiPh, no se observó ningún producto de transmetalación análogo a los compuestos **2**, **3** y **4**, (monitorización IR $\nu(\text{CO})$ de las reacciones). Estos resultados se explicarán en el siguiente apartado.

2.2. Síntesis de $[\text{MnBr}\{\kappa^1\text{Ge}-\text{Ge}(\text{'Bu}_2\text{bzam})\text{'Bu}\}(\text{CO})_4]$ (**6**) y reactividad con LiMe , Li'Bu y LiPh

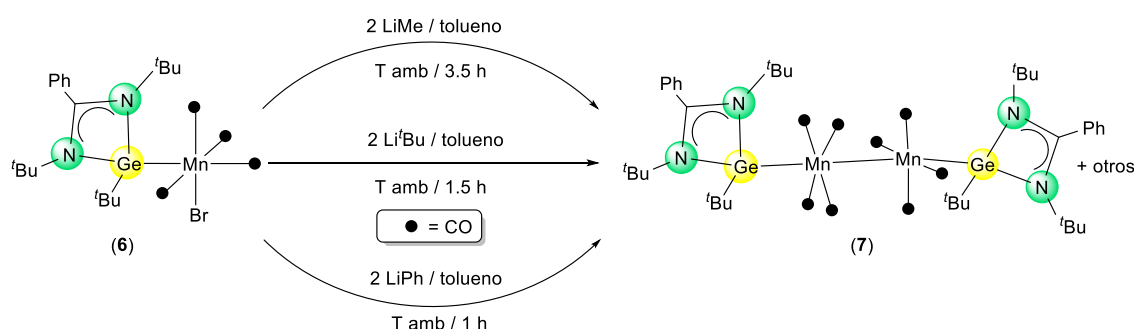
Como se describe en los objetivos de este trabajo, nos propusimos sintetizar un compuesto análogo a **1** provisto con grupos N'Bu en su fragmento amidinato para luego estudiar su reactividad con varios nucleófilos. Para ello, llevamos a cabo la reacción de $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ con un equivalente del germileno $\text{Ge}(\text{'Bu}_2\text{bzam})\text{'Bu}$ (**B**), que dio lugar de modo prácticamente cuantitativo al complejo $[\text{MnBr}\{\text{Ge}(\text{'Bu}_2\text{bzam})\text{'Bu}\}(\text{CO})_4]$ (**6**) en tan sólo 10 minutos en tolueno a temperatura ambiente (Esquema 2.2).



Esquema 2.2. Síntesis del compuesto **6**.

La estructura de **6** no se pudo determinar en estado sólido. Sin embargo, ésta es análoga a la de **1** porque ambos complejos comparten un patrón de IR casi idéntico (**6**: $\nu(\text{CO})_{\text{tolueno}} = 2068 \text{ (m)}, 2008 \text{ (m)}, 1984 \text{ (f)}, 1934 \text{ (m)} \text{ cm}^{-1}$; **1**: $\nu(\text{CO})_{\text{tolueno}} = 2068 \text{ (m)}, 2001 \text{ (m)}, 1981 \text{ (f)}, 1934 \text{ (m)} \text{ cm}^{-1}$). En los espectros de ^1H - y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de **6** se identifican las señales correspondientes al ligando germileno $\text{Ge}(\text{'Bu}_2\text{bzam})\text{'Bu}$ (**B**) y a los ligandos carbonilos. Se observa cómo las señales de los metilos de los grupos 'Bu [$\delta \text{ (ppm)} = 1.43 \text{ (s, 9 H, 3 } \text{CH}_3 \text{ de 'BuGe)}, 1.03 \text{ (s, 18 H, 6 } \text{CH}_3 \text{ de 2 'BuN)}$] aparecen ligeramente desapantalladas con respecto a las del ligando libre [$\delta = 1.37 \text{ (s, 9 H, 3 } \text{CH}_3 \text{ de 'BuGe)}, 1.00 \text{ (s, 18 H, 6 } \text{CH}_3 \text{ de 2 'BuN)}$]. El espectro (+)-FAB-MS de **6** muestra el ión molecular a $m/z = 606 \text{ uma}$, que está de acuerdo con la formulación planteada para el complejo.

Una vez sintetizado y caracterizado **6** se estudió su reactividad frente a diferentes nucleófilos. Las reacciones del compuesto **6** con LiMe, Li^tBu y LiPh en tolueno a temperatura ambiente dieron lugar mezclas (análisis IR $\nu(\text{CO})$ de los crudos de reacción) que contenían el derivado disustituido de Mn(0) $[\text{Mn}_2\{\kappa^1\text{-Ge-Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}_2(\text{CO})_8]$ (**7**) como producto mayoritario (Esquema 2.3). En todos los casos fue necesario la adición de un exceso de los reactivos para la completa desaparición del compuesto de partida. Sólo en el caso del Li^tBu, el compuesto **7** pudo ser aislado, tras columna cromatográfica, como un sólido amarillo con un rendimiento del 76 %. Por el contrario, las reacciones con LiMe y LiPh son menos limpias y el proceso de purificación cromatográfica no permitió aislar **7** de forma pura (ver parte experimental).



Esquema 2.3. Reactividad del compuesto **6** con LiMe, Li^tBu y LiPh.

La estructura de **7** no se pudo determinar en estado sólido, sin embargo, ésta es análoga a la de **5** puesto que ambos complejos presentan una única banda de tensión $\nu(\text{CO})$ característica a 1933 cm^{-1} . La naturaleza dinuclear de **7** se vio confirmada además por su espectro (+)-FAB-MS, que muestra el ión molecular a $m/z = 1054$ uma. En los espectros de ^1H - y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de **7** se identifican las señales correspondientes a los germilenos $\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}$ (**B**) coordinados, que son equivalentes, y a los ligandos carbonilos. Como se observó en los datos de ^1H -RMN de **6**, las señales de los metilos de los grupos ^tBu [$\delta = 1.46$ (s, 18 H, 6 CH_3 de 2 ^tBuGe), 1.10 (s, 36 H, 12 CH_3 de 4 ^tBuN)] de **7** aparecen ligeramente desapantalladas con respecto a las del ligando libre.

Como hicimos en la sección anterior, es importante destacar que durante la reacciones de **6** con LiMe, Li^tBu y LiPh no se observó ningún producto de transmetalación análogo a los compuestos **2**, **3** y **4** (monitorización IR $\nu(\text{CO})$ de las reacciones), formándose el complejo dinuclear de Mn(0) (**7**) en todos los casos. Esto contrasta con el resultado de la reacción de **1** con LiMe, que dio lugar al derivado $[\text{Mn}\{\kappa^2\text{Ge},N\text{-GeMe}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{bzam})\textit{t}\text{Bu}\}(\text{CO})_4]$ (**2**).^{20c}

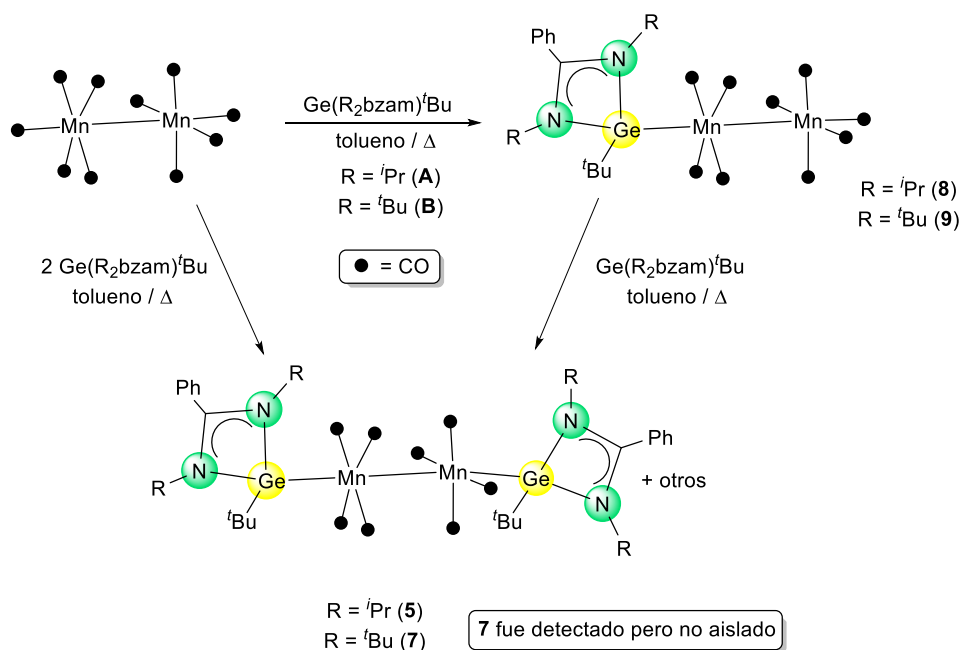
La formación de los compuestos dinucleares de Mn(0) **5** y **7**, que no se observó en las reacciones de **1** con LiMe, Ag[BF₄] o AgOTf, implica un proceso redox que posiblemente resulte de la desproporcionación de productos de transmetalación inestables del tipo $[\text{MnX}\{\text{Ge}(\text{R}_2\text{bzam})\textit{t}\text{Bu}\}(\text{CO})_4]$ (R = *i*Pr, X = *t*Bu, Ph; R = *t*Bu, X = Me, *t*Bu, Ph). Estas especies sufrirían la rotura homolítica del enlace Mn–X con la concomitante formación de los correspondientes productos de acoplamiento “GeMn–MnGe” y X–X. Esta hipótesis se pudo verificar analizando por CG-MS los crudos de las reacciones de **1** y **6** con LiPh, en los que se pudo detectar la formación de bifenilo (Ph–Ph; *m/z* = 154 uma). Es conocida la formación de dímeros de Mn(0), como, por ejemplo, $[(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bipy})]$ (bipy = 2,2'-bipiridina), por reducción electroquímica de $[\text{MnBr}(\text{bipy})(\text{CO})_3]$.²⁶

La capacidad dadora de los ligandos **A** y **B** puede ser estimada analizando las absorciones $\nu(\text{CO})$ presentes en los espectros de IR de complejos $[\text{Mn}_2\text{L}_2(\text{CO})_8]$ estructuralmente análogos a **5** y **7**. Los espectros de IR de **5** y **7** en tolueno presentan una única banda $\nu(\text{CO})$ a 1933 cm⁻¹, que por comparación con la banda $\nu(\text{CO})$ más intensa observada para los derivados $[\text{Mn}_2\{\kappa^1\text{P-PR}_3\}_2(\text{CO})_8]$ (PR₃ = P(NMe₂)₃ (1952 cm⁻¹ en ciclohexano)^{24b}, PPh₃(1954 cm⁻¹ en THF),^{24c} PEt₃ (1944 cm⁻¹ en THF)^{24e}, P(OPh)₃ (1979 cm⁻¹ en THF)^{24e}) nos permite establecer que los germilenos **A** y **B** son más dadores que muchas fosfinas.

2.3. Reactividad de $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ con los germilenos **A** y **B**

Tras los resultados obtenidos en el apartado anterior, nos planteamos comprobar si era posible sintetizar los compuestos **5** y **7** y sus análogos monosustituídos directamente a partir de $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$.

Las reacciones de $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ con un equivalente de los germilenos **A** y **B** en tolueno a la temperatura de reflujo durante largos periodos de tiempo (4 a 7.5 h) dieron lugar mayoritariamente (análisis IR $\nu(\text{CO})$ de los crudos de reacción) a los complejos monosustituídos $[\text{Mn}_2\{\kappa^1\text{-Ge-Ge}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{bzam})\textit{tBu}\}(\text{CO})_9]$ (**8**) y $[\text{Mn}_2\{\kappa^1\text{-Ge-Ge}(\textit{tBu}_2\text{bzam})\textit{tBu}\}(\text{CO})_9]$ (**9**), respectivamente (Esquema 2.4). Ambos compuestos pudieron ser aislados, tras purificación cromatográfica, como sólidos amarillos con buenos rendimientos (71 % para **8** y 67 % para **9**).



Esquema 2.4. Reacciones de $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ con los germilenos **A** y **B**.

La estructura de **8** se determinó inequívocamente por difracción de rayos X de monocristal (Figura 2.2, Tabla 2.2), la cual se puede describir como el resultado de la sustitución de uno de los germilenos del derivado disustituído **5** por un ligando carbonilo. Los parámetros geométricos de ambas estructuras son similares.

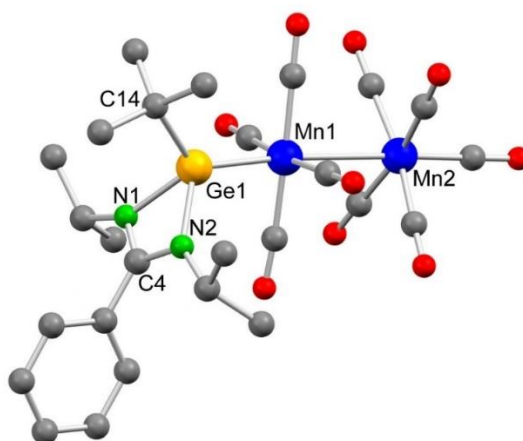


Figura 2.2. Estructura molecular del compuesto **8**.

Tabla 2.2. Selección de distancias interatómicas (Å) y ángulos (°) del compuesto **8**.

Átomos	Distancia	Átomos	Ángulo
Mn1–Mn2	2.8565(7)	Ge1–Mn1–Mn2	174.45(3)
Ge1–Mn1	2.3259(6)	N1–Ge1–Mn1	120.16(8)
Ge1–C14	1.999(3)	N2–Ge1–Mn1	116.14(8)
Ge1–N1	1.985(2)	C14–Ge1–Mn1	127.5(1)
Ge1–N2	1.997(3)	N1–Ge1–N2	65.2(1)
C4–N1	1.310(4)	N1–Ge1–C14	105.4(1)
C4–N2	1.331(4)	N2–Ge1–C14	104.8(1)

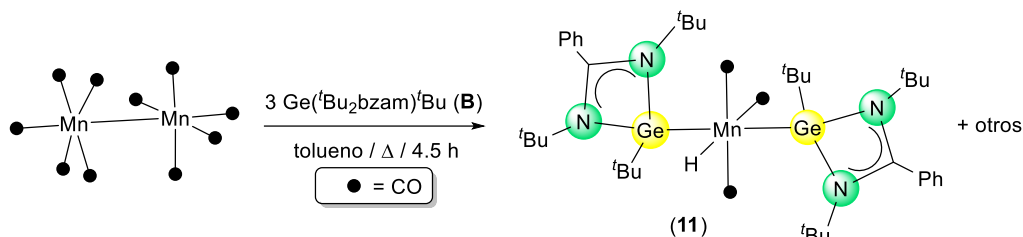
La estructura de **9** no se pudo determinar en estado sólido, sin embargo, ésta es análoga a la de **8** puesto que ambos complejos comparten un patrón de IR casi idéntico (**8**: $\nu(\text{CO})_{\text{tolueno}} = 2080 \text{ (m)}, 1998 \text{ (m)}, 1980 \text{ (f)}, 1959 \text{ (d)}, 1921 \text{ (m)} \text{ cm}^{-1}$; **9**: $\nu(\text{CO})_{\text{tolueno}} = 2082 \text{ (m)}, 1996 \text{ (m)}, 1983 \text{ (f)}, 1961 \text{ (d)}, 1919 \text{ (m)} \text{ cm}^{-1}$). La formulación de **8** y **9** se vio confirmada además por sus espectros (+)-FAB-MS, que muestran los correspondientes iones moleculares a $m/z = 694$ uma y 722 uma, respectivamente. En los espectros de ^1H -RMN de **8** y **9** se identifican las señales correspondientes a los respectivos germilenos coordinados. A diferencia de lo observado para los compuestos **5**, **6** y **7**, las señales de los metilos del $t\text{Bu}$ y grupos $i\text{Pr}$ de **8** [$\delta = 1.24$ (s, 9 H, 3 CH_3 de $t\text{Bu}$), 1.01 (d, 6 H, 2 CH_3 de $i\text{Pr}$), 0.85 (d, 6 H, 2 CH_3 de $i\text{Pr}$)] y las de los metilos de los grupos $t\text{Bu}$ de **9** [$\delta = 1.30$ (s,

9 H, 3 CH_3 de tBuGe), 0.95 (s, 18 H, 6 CH_3 de 2 tBuN)] aparecen ligeramente apantalladas con respecto a las de sus respectivos ligandos libres.

Posteriormente, intentamos sintetizar los compuestos disustituídos **5** y **7** directamente a partir de $[Mn_2(CO)_{10}]$ o partiendo de los precursores monosustituídos. En todos los casos, las reacciones necesitaron de prolongados tiempos de reacción a 110 °C (4 a 7 h). En ellas se observó (análisis IR $\nu(CO)$ de los crudos de reacción) que la paulatina formación de los productos de disustitución **5** y **7** (banda $\nu(CO)$ a 1933 cm^{-1}) venía siempre acompañada de otras especies, cuyo número y proporción variaban en cada caso (Esquema 2.4). La formación de estas otras especies, cuya concentración aumentaba con el tiempo de reacción, dificultó la purificación de **5** y **7**. De hecho, solamente la reacción de $[Mn_2(CO)_{10}]$ con 2 equivalentes de **A** permitió aislar **5** puro, aunque con un rendimiento de sólo el 20 %.

La poca selectividad con la que se formaban los complejos **5** y **7** en las reacciones arriba descritas se atribuyó a posibles reacciones posteriores de estos derivados a las altas temperaturas de reacción empleadas (téngase en cuenta que **8** y **9** se preparan de manera muy eficiente también en tolueno a 110 °C durante largos periodos de tiempo). Por ello, se intentó acelerar la formación de los derivados disustituídos añadiendo exceso de ligando, lo que se probó en la reacción de $[Mn_2(CO)_{10}]$ con el germileno **B**, del que se añadieron 3 equivalentes. Sin embargo, esta reacción dio lugar a la formación mayoritaria del complejo mononuclear $[MnH\{\kappa^1Ge-Ge(^tBu_2bzam)^tBu\}(CO)_3]$ (**11**), que se pudo aislar con un rendimiento del 36 % (Esquema 2.5). Este complejo, caracterizado por una banda de tensión $\nu(CO)$ a 1867 cm^{-1} y una señal de hidruro en su 1H -RMN a -8.70 ppm, era una de las especies no identificadas formadas en las reacciones de $[Mn_2(CO)_{10}]$ y **9** con **B** descritas anteriormente (análisis IR $\nu(CO)$ y 1H -RMN de los crudos de reacción). En las reacciones de $[Mn_2(CO)_{10}]$ y **8** con **A** también es posible que se forme una especie

análoga a **11**, el derivado $[\text{MnH}\{\kappa^1\text{Ge-Ge}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{bzam})\textit{tBu}\}(\text{CO})_3]$ (**10**), puesto que en los crudos de estas reacciones se detectaron una banda IR $\nu(\text{CO})$ a 1871 cm^{-1} y una señal de hidruro a -8.73 ppm .



Esquema 2.5. Síntesis de **11**.

La estructura de **11** se determinó inequívocamente por difracción de rayos X de monocristal (Tabla 2.3, Figura 2.3). La molécula es un derivado *mer*-tricarbonílico de manganeso cuya esfera de coordinación se completa con dos germilenos en disposición *trans* y un ligando hidruro. **11** presenta un eje C_2 cristalográfico que pasa por el ligando hidruro, el manganeso y un ligando carbonilo. Esta simetría se ve reflejada en sus espectros de ^1H - y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN, en los que se ve un paquete de señales para los dos germilenos. En esta ocasión se observa cómo las señales de los metilos de los grupos \textit{tBu} [$\delta = 1.64$ (s, 18 H, 6 CH_3 de 2 \textit{tBuGe}), 1.28 (s, 36 H, 12 CH_3 de 4 \textit{tBuN})] aparecen claramente desapantalladas con respecto a las del ligando libre. Como se mencionó anteriormente, la señal correspondiente al hidruro aparece a -8.70 ppm , siendo este un desplazamiento químico común para Mn-H . Por ejemplo, en los compuestos $\text{Na}_2[\text{HMn}(\text{CO})_4]$ y $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{H}_2\text{Mn}(\text{CO})_4]$ las señales correspondientes al Mn-H aparecen a -7.80 y -8.70 ppm respectivamente.²⁷ El espectro (+)-FAB-MS de **11** muestra el ión molecular a $m/z = 860\text{ uma}$, que está de acuerdo con la formulación planteada para el complejo.

La distancia Mn-Ge ($2.3062(3)\text{ \AA}$; nótese que los dos germilenos son cristalográficamente equivalentes) es más corta que las encontradas en **1** y **4** ($2.398(1)$ y

2.4232(7) Å, respectivamente),^{20c} sin embargo, es del mismo orden que las de los complejos **5** y **8**. El entorno de coordinación octaédrico del manganeso está distorsionado (por ejemplo, el ángulo Ge1–Mn1–Ge1* es de tan sólo 154.96(3)°, lo que se atribuye a que los ligandos germílenos, que son muy voluminosos, tienen la posibilidad de minimizar su impacto estérico orientándose hacia la posición ocupada por un ligando tan pequeño como el hidruro. Los átomos de germanio se encuentran en entornos de coordinación tetraédricos muy distorsionados, lo cual es debido al pequeño ángulo de mordida del fragmento amidinato ((N1–Ge1–N2= 65.67(9)°). La distancia Mn–H (1.37(4) Å) es del mismo orden que la descrita para, por ejemplo, el compuesto [MnH(η⁶-C₆H₆)(CO)₂] (1.37(6) Å).²⁸

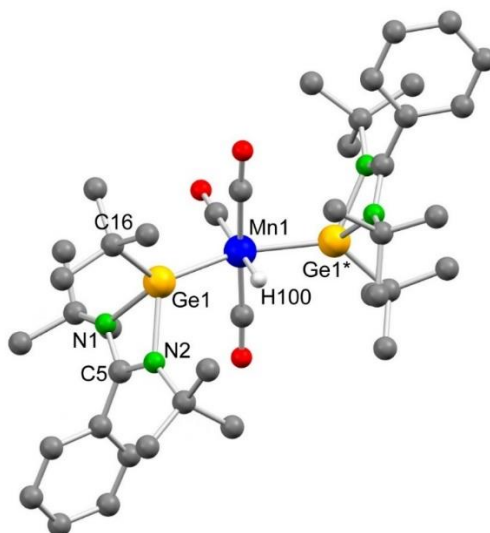


Figura 2.3. Estructura molecular de **11**.

Tabla 2.3. Selección de distancias interatómicas (Å) y ángulos (°) del compuesto **11**.

Átomos	Distancia	Átomos	Ángulo
Ge1–Mn1	2.3062(3)	Ge1–Mn1–Ge1*	154.96(3)
Mn1–H100	1.37(4)	N1–Ge1–Mn1	119.49(6)
Ge1–C16	2.016(3)	N2–Ge1–Mn1	117.41(6)
Ge1–N1	2.006(2)	C16–Ge1–Mn1	128.31(9)
Ge1–N2	2.008(2)	N1–Ge1–N2	65.67(9)
C5–N1	1.330(3)	N1–Ge1–C16	104.3(1)
C5–N2	1.328(3)	N2–Ge1–C16	104.3(1)

La formación de **11** no está clara, por lo que actualmente nos encontramos realizando más experimentos para esclarecerla. Sin embargo, se ha descrito que $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ reacciona con dos equivalentes de los amidinatosililenos $\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NPh}_2$) para dar lugar a los productos de desproporciónación $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{Si}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{X}\}_2][\text{Mn}(\text{CO})_5]$.²² Por lo tanto, teniendo en cuenta que la reacción de $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ con un exceso de **B** da lugar también además de **11** a especies no identificadas (análisis IR $\nu(\text{CO})$ de los crudos de reacción), es posible que **11** provenga de la reacción con trazas de agua del fragmento catiónico de un derivado de fórmula $[\text{Mn}\{\kappa^1\text{Ge-Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}_2(\text{CO})_4][\text{Mn}(\text{CO})_5]$. La formación de ligandos hidruro por reacción de agua con complejos carbonílicos catiónicos de manganeso o renio es perfectamente conocida.²⁹

3. CONCLUSIONES

Del trabajo descrito en esta memoria, junto con el realizado previamente en nuestro grupo de investigación,²⁰ pueden extraerse las siguientes conclusiones:

1. Los resultados de las reacciones de benzamidinatogermilenos de manganeso de fórmula $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{Ge}(\text{R}_2\text{bzam})'\text{Bu}\}]$ con distintos nucleófilos dependen tanto de los grupos NR del fragmento amidinato como del nucleófilo utilizado.
2. Se observaron tres modos de reactividad distintos: (i) productos de simple transmetalación del ligando bromuro (formación de **4**: **1** + AgOTf), (ii) transmetalación del ligando bromuro con posterior migración del nucleófilo empleado al átomo de Ge, lo que produce la apertura de un brazo del amidinato y la coordinación posterior del grupo imina liberado al átomo de Mn (formación de **2** y **3**: **1** + LiMe y Ag[BF₄]) y (iii) transmetalación del ligando bromuro con posterior desproporción hacia especies binucleares de manganeso(0) y el acoplamiento del nucleófilo empleado (formación de **5**: **1** + Li^tBu o LiPh; formación de **7**: **6** + LiMe, Li^tBu o LiPh).
3. La influencia del grupo NR del fragmento amidinato se ha puesto de manifiesto en los diferentes resultados de las reacciones de **1** y **6** con LiMe que nos indican que no es posible la coordinación bidentada $\kappa^2\text{Ge},\text{N}$ del germileno para NR = N^tBu. Sin embargo, la realización de las reacciones de **6** con AgOTf y Ag[BF₄] podría proporcionar más información al respecto.
4. La influencia del nucleófilo utilizado no está clara y nuevas investigaciones tanto a nivel teórico como experimental han de ser llevadas a cabo.
5. Los germilenos **A** y **B** producen reacciones de sustitución de uno o los dos ligandos CO axiales en $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$. Mientras que la formación de los derivados monosustituídos **8** y **9** se produce de forma limpia, la sustitución de dos ligandos

CO (formación de **5** y **7**) va acompañada de otros procesos que pueden deberse a las elevadas temperaturas requeridas por la reacción y/o a la presencia de trazas de agua (por ejemplo, la formación del hidruro derivado **11**).

6. Los complejos **5**, **7**, **8** y **9** son los primeros derivados de $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ provistos de ligandos Ge-dadores terminales.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Consideraciones Generales

Todas las reacciones descritas en este trabajo se llevaron a cabo bajo atmósfera de argón seco, empleando técnicas de caja seca, Schlenk y líneas de vacío convencionales. Los disolventes utilizados (hexano, tolueno, diclorometano) fueron secados y destilados bajo atmósfera de argón antes de ser utilizados, empleando sodio (para hexano y tolueno) o CaH_2 (para diclorometano) como agentes deshidratantes. El término hexano corresponde a una mezcla de hidrocarburos saturados de punto de ebullición comprendido entre 50 y 65 °C. Los ligandos $\text{Ge}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{bzam})(\textit{t}\text{Bu})$ (**A**)^{20c} y $\text{Ge}(\textit{t}\text{Bu}_2\text{bzam})(\textit{t}\text{Bu})$ (**B**)^{20b} y el compuesto $[\text{MnBr}\{\text{Ge}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{bzam})(\textit{t}\text{Bu})\}(\text{CO})_4]$ (**1**)^{20c} se prepararon siguiendo procedimientos descritos en la bibliografía. El resto de reactivos (LiMe 1.6 M en dietil éter, Li^tBu 1.7 M en pentano, LiPh 1.8 M en dibutil éter, $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ y $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$) se obtuvieron de proveedores comerciales. Todos los productos de reacción fueron secados a vacío varias horas antes de ser pesados y analizados. Los espectros de infrarrojo se registraron en un espectrofotómetro PERKIN ELMER FT PARAGON 1000, utilizando celdas de fluoruro de calcio con una separación de 0.1 mm. Se barrió la zona comprendida entre 2200 y 1600 cm^{-1} , donde aparecen las absorciones debidas a la vibración de tensión del enlace CO. El error en la determinación de la posición de las absorciones es de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Los espectros de RMN se registraron a 293 K en espectrómetros BRUKER DPX-300, AV-300, BRUKER AV-400 o BRUKER NAV-400. Se emplearon tubos de 5 mm y la señal del deuterio del disolvente como ajuste interno. Como referencias, se utilizaron la señal residual prística del disolvente utilizado para RMN de ^1H [$\delta(\text{C}_6\text{HD}_5) = 7.16 \text{ ppm}$], la propia del disolvente para RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [$\delta(\text{C}_6\text{D}_6) = 128.1 \text{ ppm}$]. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm). Las constantes de acoplamiento entre los diferentes núcleos aparecen indicadas como J y sus valores vienen dados en hertzios (Hz). Los análisis de

C, H y N (%) se llevaron a cabo en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo. Los espectros de masas fueron realizados por el Servicio de Espectrometría de Masas de la Universidad de la Coruña con un espectrómetro MAT95XP mediante la técnica de ionización de bombardeo de átomos rápidos (FAB+), usando una fuente de cesio y alcohol *meta*-nitrobencílico como matriz. Los datos mostrados se refieren al ión molecular del isotópomo más abundante.

4.2. Estudios de difracción de Rayos X

La toma de datos para la resolución estructural de los compuestos **5**, **8** y **10** se realizó en un difractómetro Oxford Diffraction Xcalibur Onyx Nova, usando radiación de Cu(K α). Una selección de datos cristalográficos y de refinamiento se recoge en la sección 5 de esta memoria. Los datos fueron sometidos a una corrección de absorción empírica utilizando el programa SCALE3 ABSPACK (CrysAlisPro RED).³⁰ Las estructuras se resolvieron utilizando el programa SIR-97.³¹ Los refinamientos isotrópicos y anisotrópicos por mínimos cuadrados se realizaron con el programa SHELXL.³² Los átomos distintos de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente y todos los átomos de hidrógeno con la excepción del hidruro de **10**, que se localizó en el correspondiente mapa de Fourier, se fijaron en posiciones calculadas sobre los átomos correspondientes antes del refinamiento. Las estructuras fueron dibujadas con el programa MERCURY.³³ El paquete de programas WINGX se usó a lo largo de todo el procedimiento.³⁴

4.3. Preparación y caracterización de los compuestos 5-11

4.3.1. $[\text{Mn}_2\{\kappa^1\text{Ge-Ge}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{bzam})\text{}^i\text{Bu}\}_2(\text{CO})_8]$ (**5**)

Reacción A: Li^iBu (0.045 mL, 0.077 mmol, 1.7 M en pentano) se adicionó sobre una disolución de **1** (42 mg, 0.072 mmol) en tolueno (7 mL) a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 h y fue necesaria la adición de 0.090 mL más de la disolución de Li^iBu (aprox. 3 equivalentes en total) para la completa consumición del compuesto de partida. La disolución amarilla inicial experimentó un cambio de color a naranja. Los disolventes se eliminaron a vacío. El residuo se disolvió en 2 mL de tolueno y la disolución se introdujo en una columna cromatográfica de silica-gel (2 x 5 cm). El compuesto **5** se eluyó con hexano-diclorometano (2:1) como una fracción amarilla y se aisló como un sólido amarillo (15 mg, 42 %). Una cantidad apreciable de residuo color naranja quedó en la parte superior de la columna.

Reacción B: LiPh (0.045 mL, 0.081 mmol, 1.8 M en dibutil éter) se adicionó sobre una disolución de **1** (42 mg, 0.072 mmol) en tolueno (7 mL) a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 3.5 h y fue necesaria la adición de 0.180 mL más de la disolución de LiPh (aprox. 5 equivalentes en total) para la completa consumición del compuesto de partida. La disolución inicial experimentó un cambio de color de amarillo a naranja-rojo. Los disolventes se eliminaron a vacío. El residuo se disolvió en 2 mL de tolueno y la disolución se introdujo en una columna cromatográfica de silica-gel (2 x 5 cm). Con hexano-diclorometano (2:1) se eluyó una fracción amarilla que contenía mayoritariamente el compuesto **5** y, en menor proporción, otras especies no identificadas (análisis IR $\nu(\text{CO})$).

Reacción C: El germileno **A** (0.07 mL, 0.018 mmol, 0.25 M en tolueno) se adicionó sobre una disolución de **8** (12 mg, 0.017 mmol) en tolueno (3 mL). La mezcla de reacción se agitó a la temperatura reflujo del disolvente durante 3 h. La disolución

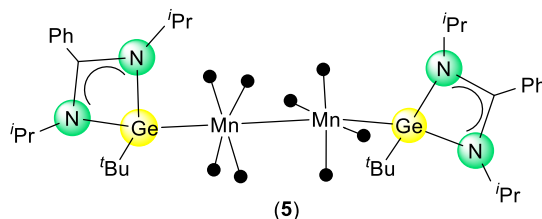
amarilla inicial no experimentó ningún cambio de color. Los disolventes se eliminaron a vacío. El residuo se disolvió en 2 mL de tolueno y la disolución se introdujo en una columna cromatográfica de silica-gel (2 x 5 cm). Con hexano-diclorometano (2:1) se eluyó una fracción amarilla que contenía mayoritariamente los compuestos **5** y, en menor proporción, otras especies no identificadas (análisis IR $\nu(\text{CO})$).

Reacción D: El germileno **A** (0.60 mL, 0.15 mmol, 0.25 M en tolueno) se adicionó sobre una disolución de $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ (29 mg, 0.074 mmol) en tolueno (7 mL). La mezcla de reacción se calentó a la temperatura de reflujo del disolvente durante 7 h. La disolución amarilla inicial experimentó un cambio de color a naranja. Los disolventes de reacción se eliminaron a vacío. El residuo se disolvió en 2 mL de tolueno y la disolución se introdujo en una columna cromatográfica de silica-gel (2 x 5 cm). El compuesto **5** se eluyó con hexano-diclorometano (3:1) como una fracción amarilla y se aisló como un sólido amarillo (15 mg, 20 %). Una cantidad apreciable de residuo color naranja quedó en la parte superior de la columna.

Análisis elemental $\text{C}_{42}\text{H}_{56}\text{Ge}_2\text{Mn}_2\text{N}_4\text{O}_8$ ($1000.01 \text{ g mol}^{-1}$)

Calculado: C, 50.44; H, 5.64; N, 5.60.

Encontrado: C, 50.47; H, 5.50; N, 5.35.



(+)-FAB MS: m/z 998 $[\text{M}^+]$.

IR (tolueno, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 1933.

^1H -RMN (400.5 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm): 7.12–6.40 (m, 10 H, 2 Ph), 3.36 (m, 4 H, 4 CH de 2 $i\text{Pr}$), 1.41 (s, 18 H, 6 CH_3 de $t\text{Bu}$), 1.24 (d, 12 H, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 4 CH_3 de $i\text{Pr}$), 0.99 (d, 12 H, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 4 CH_3 de $i\text{Pr}$).

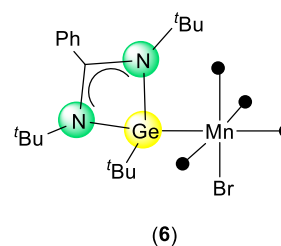
4.3.2. $[\text{MnBr}\{\kappa^1\text{Ge}-\text{Ge}(\text{tBu}_2\text{bzam})\text{tBu}\}(\text{CO})_4]$ (**6**)

El germileno **B** (0.50 mL, 0.125 mmol, 0.25 M en tolueno) se adicionó sobre una disolución de $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ (34 mg, 0.124 mmol) en tolueno (10 mL). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 10 min. La disolución amarilla inicial no experimentó ningún cambio de color. Los disolventes se eliminaron a vacío y el residuo resultante se extrajo con hexano (2 x 2 mL). Los disolventes de la extracción se eliminaron a vacío obteniéndose un sólido amarillo que se correspondía al compuesto **6** (64 mg, 85 %).

Análisis elemental $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{MnGeBr}$ ($607.96 \text{ g mol}^{-1}$)

Calculado: C, 45.44; H, 5.31; N, 4.61.

Encontrado: C, 45.39; H, 5.02; N, 4.32.



(+)-FAB MS: m/z 606 $[\text{M}^+]$.

IR (tolueno, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 2068 (m), 2008 (m), 1984 (f), 1934 (m).

^1H -RMN (300.1 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm): 7.25–6.89 (m, 5 H, Ph), 1.43 (s, 9 H, 3 CH_3 de tBuGe), 1.03 (s, 18 H, 6 CH_3 de 2 tBuN).

^{13}C -RMN (100.7 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm): 219.9 (CO), 216.2 (2 x CO), 213.2 (CO), 171.3 (NCN), 133.1 (C_{ipso} de Ph), 130.2–127.5 (5 CH de Ph), 54.3 (2 C de 2 tBuN), 40.4 (C de tBuGe), 32.2 (6 CH_3 de 2 tBuN), 28.6 (3 CH_3 de tBuGe).

4.3.3. $[\text{Mn}\{\kappa^1\text{Ge}-\text{Ge}(\text{Bu}_2\text{bzam})'\text{Bu}\}_2(\text{CO})_8]$ (**7**)

Reacción A: LiMe (0.05 mL, 0.08 mmol, 1.6 M en dietil éter) se adicionó sobre una disolución de **6** (46 mg, 0.076 mmol) en tolueno (7 mL) a -78°C . La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 3.5 h y fue necesaria la adición de 0.05 mL más de la disolución de LiMe (aprox. 2 equivalentes en total) para la completa consumición del compuesto de partida. La disolución amarilla inicial experimentó un cambio de color a rojo-oscuro. Los disolventes se eliminaron a vacío. El residuo se disolvió en 2 mL de tolueno y la disolución se introdujo en una columna cromatográfica de silica-gel (2 x 5 cm). Con hexano-diclorometano (3:1) se eluyó una fracción amarilla que contenía mayoritariamente el compuesto **7** y, en menor proporción, otras especies no identificadas (análisis IR $\nu(\text{CO})$).

Reacción B: Li^tBu (0.05 mL, 0.085 mmol, 1.7 M en pentano) se adicionó sobre una disolución de **6** (46 mg, 0.076 mmol) en tolueno (7 mL) a -78°C . La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1.5 h y fue necesaria la adición de 0.05 mL más de la disolución de Li^tBu (aprox. 2 equivalentes en total) para la completa consumición del compuesto de partida. La disolución amarilla inicial experimentó un cambio de color a naranja. Los disolventes se eliminaron a vacío. El residuo se disolvió en 2 mL de tolueno y la disolución se introdujo en una columna cromatográfica de silica-gel (2 x 5 cm). El compuesto **7** se eluyó con hexano-diclorometano (3:1) como una fracción amarilla y se aisló como un sólido amarillo (30 mg, 76 %). Una cantidad apreciable de residuo color naranja quedó en la parte superior de la columna.

Reacción C: LiPh (0.045 mL, 0.081 mmol, 1.8 M en dibutil éter) se adicionó sobre una disolución de **6** (46 mg, 0.076 mmol) en tolueno (7 mL) a -78°C . La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 h y fue necesaria la adición de 0.045 mL más de la disolución de LiPh (aprox. 2 equivalentes en total) para la completa

consumición del compuesto de partida. La disolución inicial experimentó un cambio de color de amarillo a naranja-rojo. Los disolventes se eliminaron a vacío. El residuo se disolvió en 2 mL de tolueno y la disolución se introdujo en una columna cromatográfica de silica-gel (2 x 5 cm). Con hexano-diclorometano (3:1) se eluyó una fracción amarilla que contenía mayoritariamente el compuesto **7** y, en menor proporción, otras especies no identificadas (análisis IR $\nu(\text{CO})$).

Reacción D: El germileno **B** (0.28 mL, 0.073 mmol, 0.26 M en tolueno) se adicionó sobre una disolución de **9** (51 mg, 0.070 mmol) en tolueno (7 mL). La mezcla de reacción se agitó a la temperatura reflujo del disolvente durante 4 h. La disolución amarilla inicial no experimentó ningún cambio de color. Los disolventes se eliminaron a vacío. El residuo se disolvió en 2 mL de tolueno y la disolución se introdujo en una columna cromatográfica de silica-gel (2 x 5 cm). Con hexano-diclorometano (2:1) se eluyó una fracción amarilla que contenía mayoritariamente los compuestos **7**, **11** y, en menor proporción, otras especies no identificadas (análisis IR $\nu(\text{CO})$).

Reacción E: El germileno **B** (0.57 mL, 0.15 mmol, 0.25 M en tolueno) se adicionó sobre una disolución de $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ (29 mg, 0.074 mmol) en tolueno (7 mL). La mezcla de reacción se calentó a la temperatura de reflujo del disolvente durante 6 h. La disolución amarilla inicial experimentó un cambio de color a naranja. Los disolventes de reacción se eliminaron a vacío. El residuo se disolvió en 2 mL de tolueno y la disolución se introdujo en una columna cromatográfica de silica-gel (2 x 5 cm). Con hexano-diclorometano (2:1) se eluyó una fracción amarilla que contenía mayoritariamente los compuestos **7**, **11** y, en menor proporción, otras especies no identificadas (análisis IR $\nu(\text{CO})$).

Análisis elemental $\text{C}_{46}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_8\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ (1056.12 g mol⁻¹)

Calculado: C, 52.31; H, 6.11; N, 5.31.

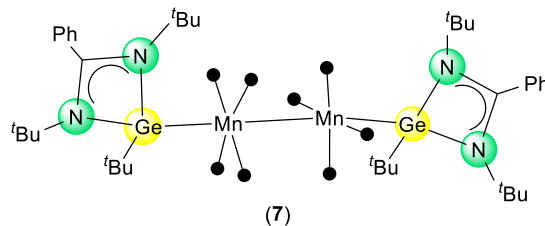
Encontrado: C, 52.01; H, 5.54; N, 5.29.

(+)-FAB MS: m/z 1054 [M^+].

IR (tolueno, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 1933.

^1H -RMN (300.1 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm): 7.11–6.75 (m, 10 H, 2 Ph), 1.46 (s, 18 H, 6 CH_3 de 2 $^t\text{BuGe}$), 1.10 (s, 36 H, 12 CH_3 de 4 ^tBuN).

^{13}C -RMN (100.7 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm): 230.4 (8 x CO), 169.0 (2 NCN), 134.1 (2 C_{ipso} de 2 Ph), 134.1–126.1 (10 CH de 2 Ph), 53.7 (4 C de 4 ^tBuN), 38.9 (2 C de 2 $^t\text{BuGe}$), 32.2 (12 CH_3 de 4 ^tBuN), 28.0 (6 CH_3 de 2 $^t\text{BuGe}$).



4.3.4. $[\text{Mn}_2\{\kappa^1\text{Ge-Ge}(^i\text{Pr}_2\text{bzam})^t\text{Bu}\}(\text{CO})_9]$ (8)

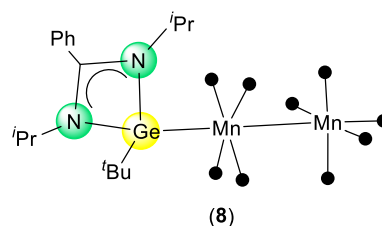
El germileno A (0.65 mL, 0.052 mmol, 0.08 M en tolueno) se adicionó sobre una disolución de $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ (20 mg, 0.051 mmol) en tolueno (5 mL). La mezcla se agitó a la temperatura de reflujo del disolvente durante 4 h. La disolución amarilla inicial no experimentó ningún cambio de color. Los disolventes se eliminaron a vacío. El residuo se disolvió en 2 mL de tolueno y se introdujo en una columna cromatográfica de sílica-gel (2 x 5 cm). El compuesto **8** se eluyó con hexano-diclorometano (3:1) como una fracción amarilla y se aisló como un sólido amarillo (25 mg, 71 %). Una cantidad apreciable de residuo naranja quedó en la parte superior de la columna.

Análisis elemental $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{GeMn}_2\text{N}_2\text{O}_9$ ($694.99 \text{ g mol}^{-1}$)

Calculado: C, 44.93; H, 4.06; N, 4.03.

Encontrado: C, 45.01; H, 3.97; N, 3.81.

(+)-FAB MS: m/z 694 [M^+].



IR (tolueno, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 2080 (m), 1998 (m), 1980 (f), 1959 (d), 1921 (m).

^1H -RMN (300.1 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm): 7.33–6.80 (m, 5 H, Ph), 3.22 (sept, $J = 6.0$ Hz, 2 H, 2 CH de 2 ^iPr), 1.24 (s, 9 H, 3 CH_3 de ^tBu), 1.01 (d, $J = 6.0$ Hz, 6 H, 2 CH_3 de ^iPr), 0.85 (d, $J = 6.0$ Hz, 6 H, 2 CH_3 de ^iPr).

^{13}C -RMN (75.5 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm): 169.9 (NCN), 129.2 (C_{ipso} de Ph), 130–128 (5 CH de Ph), 47.3 (2 CH de 2 ^iPr), 38.4 (C de ^tBu), 25.7 (3 CH_3 de ^tBu), 24.6 (2 CH_3 de ^iPr), 23.8 (2 CH_3 de ^iPr). No se observaron las señales correspondientes a los ligandos CO.

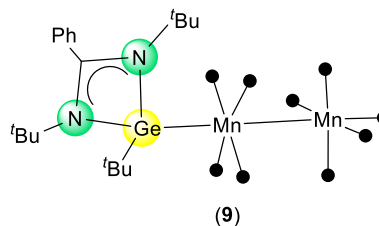
4.3.5. $[\text{Mn}\{\kappa^1\text{Ge-Ge}(^t\text{Bu}_2\text{bzam})^t\text{Bu}\}(\text{CO})_9]$ (**9**)

El germileno **B** (0.30 mL, 0.075 mmol, 0.25 M en tolueno) se adicionó sobre una disolución de $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ (29 mg, 0.074 mmol) en tolueno (7 mL). La mezcla de reacción se agitó a la temperatura de reflujo del disolvente durante 7.5 h. La disolución amarilla inicial experimentó un cambio de color a naranja. Los disolventes se eliminaron a vacío. El residuo se disolvió en 2 mL de tolueno y se introdujo en una columna cromatográfica de silica-gel (2 x 5 cm). El compuesto **9** se eluyó con hexano-diclorometano (3:1) como una fracción amarilla y se aisló como un sólido amarillo (36 mg, 67 %). Una cantidad apreciable de residuo naranja quedó en la parte superior de la columna.

Análisis elemental $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_9\text{Mn}_2\text{Ge}$ ($723.05 \text{ g mol}^{-1}$)

Calculado: C, 46.51; H, 4.46; N, 3.87.

Encontrado: C, 46.75; H, 4.31; N, 3.63.



(+)-FAB MS: m/z 722 [M^+].

IR (tolueno, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 2082 (m), 1996 (m), 1983 (f), 1961 (d), 1919 (m).

^1H -RMN (400.5 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm): 7.02–6.60 (m, 5 H, Ph), 1.30 (s, 9 H, 3 CH_3 de $^t\text{BuGe}$), 0.95 (s, 18 H, 6 CH_3 de 2 ^tBuN).

4.3.6. $[\text{MnH}\{\kappa^1\text{Ge-Ge}(^t\text{Bu}_2\text{bzam})^t\text{Bu}\}(\text{CO})_3]$ (**11**)

El germileno **B** (0.9 mL, 0.225 mmol, 0.25 M en tolueno), se adicionó sobre una disolución de $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ (29 mg, 0.075 mmol) en tolueno (7 mL). La mezcla de reacción se agitó a la temperatura de reflujo del disolvente durante 4.5 h. La disolución amarilla inicial experimentó un cambio de color a naranja. Los disolventes se eliminaron a vacío. El residuo se disolvió en 2 mL de tolueno y se introdujo en una columna cromatográfica de silica-gel (2 x 5 cm). El compuesto **11** se eluyó con hexano-diclorometano (1:1) como una fracción amarilla pálida y se aisló como un sólido blanco (35 mg, 36 %) tras ser lavado con hexano (2 x 5 mL). Una cantidad apreciable de residuo naranja quedó en la parte superior de la columna.

Análisis elemental $\text{C}_{41}\text{H}_{65}\text{Ge}_2\text{MnN}_4\text{O}_3$ (862.14 g mol^{-1})

Calculado: C, 57.12; H, 7.60; N, 6.50.

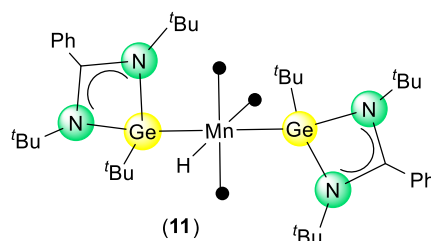
Encontrado: C, 57.13; H, 7.43; N, 6.04.

(+)-FAB MS: m/z 860 $[\text{M}^+]$.

IR (tolueno, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 1867.

^1H -RMN (300.1 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm): 7.67–6.94 (m, 10 H, 2 Ph), 1.64 (s, 18 H, 6 CH_3 de 2 $^t\text{BuGe}$), 1.28 (s, 36 H, 12 CH_3 de 4 ^tBuN), -8.70 (s, 1 H, Mn-H).

^{13}C -RMN (100.7 MHz, 298 K, C_6D_6 , ppm): 228.9 (3 COs), 167.8 (2 NCN), 135.02 (2 C_{ipso} de 2 Ph), 130.4–129.3 (10 CH de 2 Ph), 53.9 (4 C de 4 ^tBuN), 38.2 (2 C de 2 $^t\text{BuGe}$), 32.3 (12 CH_3 de 4 ^tBuN), 28.51 (6 CH_3 de 2 $^t\text{BuGe}$)



5. DATOS CRISTALOGRÁFICOS

5.1. Datos cristalográficos del compuesto 5

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal amarillo, obtenido por enfriamiento de una disolución concentrada de **5** en tolueno.

Tabla 5.1. Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 5

Fórmula	C ₄₂ H ₅₆ Ge ₂ Mn ₂ N ₄ O ₈
Peso molecular	999.96
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a, b, c [Å]	16.1948(5), 16.3153(4), 17.6171(3)
α, β, γ [°]	90.00, 91.417(2), 90.00
V [Å ³]	4653.4(2)
Z	4
<i>F</i> (000)	2056
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	1.427
Radiación (λ, Å)	CuKα (1.54180)
μ, mm ⁻¹	6.233
Tamaño cristal (mm)	0.13 x 0.10 x 0.06
Temperatura (K)	152(2)
Límites θ (°)	3.66-69.33
Min/máx <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-19/18, -19/13, -21/21
Reflexiones medidas	20735
Reflexiones únicas	8530
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	6596
Parámetros/restricciones	537/0
GOF sobre <i>F</i> ²	1.005
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.039
w <i>R</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.094
Min/máx residuos (e/Å ³)	-0.635/0.628

5.2. Datos cristalográficos del compuesto 8

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal amarillo, obtenido por enfriamiento de una disolución concentrada de **8** en hexano.

Tabla 5.2. Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 8

Fórmula	C ₂₆ H ₂₈ GeMn ₂ N ₂ O ₉
Peso molecular	694.97
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
a, b, c [Å]	14.8922(4), 11.6971(3), 17.5417(4)
α, β, γ [°]	90.00, 100.051(2), 90.00
V [Å ³]	3008.8(1)
Z	4
<i>F</i> (000)	1408
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	1.534
Radiación (λ, Å)	CuKα (1.54180)
μ, mm ⁻¹	8.353
Tamaño cristal (mm)	0.20 x 0.17 x 0.11
Temperatura (K)	123(2)
Límites θ (°)	4.57-69.58
Min/máx <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-17/13, -14/13, -18/21
Reflexiones medidas	13755
Reflexiones únicas	5508
Reflexiones con <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	4625
Parámetros/restricciones	368/0
GOF sobre <i>F</i> ²	1.027
<i>R</i> ₁ (en <i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.037
w <i>R</i> ₂ (en <i>F</i> ² , todos los datos)	0.096
Min/máx residuos (e/Å ³)	-0.576/0.454

5.3. Datos cristalográficos del compuesto 11

Para el estudio de difracción de rayos X se utilizó un monocristal incoloro, obtenido por enfriamiento de una disolución concentrada de **11** en tolueno.

Tabla 5.3. Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto 11

Fórmula	C ₄₁ H ₆₅ Ge ₂ MnN ₄ O ₃
Peso molecular	862.09
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
a, b, c [Å]	17.7340(4), 10.2880(2), 24.9830(6)
α , β , γ [°]	90.00, 108.838(2), 90.00
V [Å ³]	4313.9(2)
Z	4
F(000)	1808
D _{calcd} (g/cm ³)	1.327
Radiación (λ , Å)	CuK α (1.54180)
μ , mm ⁻¹	4.294
Tamaño cristal (mm)	0.15 x 0.14 x 0.07
Temperatura (K)	123(2)
Límites θ (°)	3.74-69.72
Min/máx h , k , l	-21/17, -10/12, -29/30
Reflexiones medidas	10467
Reflexiones únicas	3992
Reflexiones con $I > 2\sigma(I)$	3558
Parámetros/restricciones	243/0
GOF sobre F^2	1.083
R_1 (en F, $I > 2\sigma(I)$)	0.035
w R_2 (en F ² , todos los datos)	0.101
Min/máx residuos (e/Å ³)	-0.817/0.404

6. REFERENCIAS

1. V. Y. Lee y A. Sekiguchi, *Organometallic Compounds of Low Coordinate Si, Ge, Sn and Pb: From Phantom Species to Stable Compounds*; Wiley, Chichester, UK, **2010**.
2. Revisiones recientes sobre la síntesis y reactividad general de TPs: (a) K. Izod, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 924; (b) Y. Xiong, S. Yao y M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 4302; (c) S. K. Mandal y H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45, 298; (d) S. Yao, Y. Xiong y M. Driess, *Organometallics*, **2011**, 30, 1748; (e) Y. Mizuhata, T. Sasamori y N. Tokitoh, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 3479.
3. Revisiones recientes sobre la síntesis y reactividad general de TPs, incluyendo algunos ejemplos de coordinación a Ms: (a) R. S. Ghadwal, R. Azhakar y H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46, 444; (b) H. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, 730, 57; (c) M. Asay, C. Jones y M. Driess, *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 354; (d) S. K. Mandal y H. W. Roesky, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 6016; (e) M. Kira, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 2893; (f) S. Nagendran y H. W. Roesky, *Organometallics*, **2008**, 27, 457; (g) A. V. Zabula y F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 5165; (h) W.-P. Leung, K.-W. Kan y K.-H. Chong, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 2253.
4. Revisiones más relevantes sobre la química de coordinación de los TPs: (a) L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P. García-Álvarez y D. Polo, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 300, 1; (b) B. Blom, D. Gallego y M. Driess, *Inorg. Chem. Front.*, **2014**, 1, 134; (c) B. Blom, M. Stoelzel y M. Driess, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 40; (d) R. Waterman, P. G. Hayes y T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, 40, 712; (e) M. Okazaki, H. Tobita y H. Ogino, *Dalton Trans.*, **2003**, 493; (f) M. F. Lappert y R. S. Rowe, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, 100, 267; (g) W. Petz, *Chem. Rev.*, **1986**, 86, 1019; (h) M. F. Lappert y P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 51.

5. (a) D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup y G. Bertrand, *Organometallics*, **2011**, *30*, 5304; (b) J. A. Cabeza y P. García-Álvarez, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5389; (c) M. Melaimi, M. Soleilhavoup y G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 8810; (d) S. Díez-González, N. Marion y S. P. Nolan, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3612; (e) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer y M. Albrecht, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3445; (f) M. Poyatos, J. A. Mata y E. Peris, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3677; (g) F. E. Hahn y M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 3122.
6. (a) M. F. Lappert, P. P. Power y J. Slade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 369; (b) M. J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière y M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, 2004; (c) M. Veith, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1975**, *14*, 263; (d) C. D. Schuefler y C. D. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 7160; (e) D. H. Harris y M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 895.
7. A. J. Arduengo III, R. L. Harlow y M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 361.
8. (a) D. Matioszek, N. Saffon, J.-M. Sotiropoulos, K. Miqueu, A. Castel y J. Escudié, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 11716; (b) M. Zhanga, X. Liua, C. Shia, C. Rena, Y. Dinga y H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, *634*, 1755; (c) D. Amoroso, M. Haaf, G. P. A. Yap, R. West y D. E. Fogg, *Organometallics*, **2002**, *21*, 534; (d) S. H. A. Petri, D. Eikenberg, B. Neumann, H.-G. Stammmler y P. P. Jutzi, *Organometallics*, **1999**, *18*, 2615.
9. (a) T. A. N. Nguyen y G. Frenking, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *18*, 12733; (b) H. Arp, J. Baumgartner, C. Marschner, P. Zark y T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 10864; (c) C. Boehme y G. Frenking, *Organometallics*, **1998**, *17*, 5801; (d) W. J. Evans, J. M. Perotti, J. W. Ziller, D. F. Moser y R. West, *Organometallics*, **2003**, *22*, 1160; (e) W. A. Herrmann, P. Harter, C. W. K. Gstottmayr, F. Bielert, N.

- Seeboth y P. Sirsch, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 649, 141; (f) J. T. York, V. G. Young Jr. y W. B. Tolman, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 4191; (g) H. Yoo, P. J. Carroll y D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 6038.
10. K. E. Litz, K. Henderson, R. W. Gourley y M. M. B. Holl, *Organometallics*, **1995**, 14, 5008.
11. B. Blom, S. Enthaler, S. Inoue, E. Irran y M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 6703.
12. (a) E. Calimano y T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 9226; (b) P. B. Glaser y T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 13640.
13. D. Gallego, A. Brück, E. Irran, F. Meier, M. Kaupp, M. Driess y J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 15617.
14. C. Jones, R. P. Rose y A. Stasch, *Dalton. Trans.*, **2008**, 2871.
15. D. Gallego, S. Inoue, B. Blom y M. Driess, *Organometallics*, **2014**, 33, 6685.
16. C. I. Someya, M. Haberberger, W. Wang, S. Enthaler y S. Inoue, *Chem. Lett.*, **2013**, 42, 286.
17. W. Wang, S. Inoue, S. Enthaler y M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 6167.
18. A. Brück, D. Gallego, W. Wang, E. Irran, M. Driess y J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 11478.
19. (a) M. E. Fasulo, M. C. Lipke y T. D. Tilley, *Chem. Sci.*, **2013**, 10, 3882; (b) M. M. Kireenko, K. V. Zaitsev, Y. F. Oprunenko, A. V. Churakov, V. A. Tafeenko, S. S. Karlov y G. S. Zaitseva, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 7901; (c) M. Zhang, X. Liu, C. Shi, C. Ren, Y. Ding y H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, 634, 1755; (d) A. Fürstner, H. Krause y C. W. Lehmann, *Chem. Commun.*, **2001**, 2372.
20. (a) J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño y D. Polo, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 4850; (b) L. Álvarez-Rodríguez, J. A. Cabeza, P.

- García-Álvarez, E. Pérez-Carreño y D. Polo, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 2983; (c) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño y D. Polo, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 8735; (d) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño y D. Polo, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 8654; (e) J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, P. García-Álvarez y D. Polo, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 31503; (f) J. A. Cabeza, P. García-Álvarez y D. Polo, *Dalton. Trans.*, **2013**, *42*, 1329.
21. Es conocido que el anión $[\text{BF}_4^-]$ puede actuar como fuente de aniones F^- , por ejemplo: (a) D. L. Reger, R. P. Watson, J. R. Gardinier, M. D. Smith y P. J. Pellechia, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 10088; (b) K. S. Coleman, J. Fawcett, D. A. J. Harding, E. J. Hope, K. Singh y G. A. Solan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 4310.
22. (a) R. Azhakar, H. W. Roesky, J. J. Holstein y B. Dittrich, *Dalton. Trans.*, **2012**, *41*, 12096; (b) R. Azhakar, S. P. Sarish, H. W. Roesky, J. Hey y D. Stalke, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 5039.
23. L. J. Farrugia, P. R. Mallinson y B. Stewart, *Acta Crystallogr.*, **2003**, *B59*, 234.
24. (a) S. Karmaker, S. Ghosh, S. E. Kabir, D. T. Haworth y S. V. Lindeman, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, *382*, 199; (b) J. J. Hunt, E. N. Duesler y R. T. Paine, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *320*, 307; (c) H. Masuda, T. Taga, T. Sowa, T. Kawamura y T. Yonezawa, *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, *101*, 45; (d) M. R. Churchill y A. Holladay, *Cryst. Struct. Commun.*, **1981**, *10*, 1263; (e) K. Y. Lee, D. J. Kuchynka y J. K. Kochi, *Organometallics*, **1987**, *6*, 1886.
25. L. W. Pineda, V. Jancik, J. F. Colunga-Valladares, H. W. Roesky, A. Hofmeister y J. Magull, *Organometallics*, **2006**, *25*, 2381.
26. (a) M. Bourrez, F. Molton, S. Chardon-Noblat y A. Deronzier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 9903; (b) D. C. Grills, J. A. Farrington, B. H. Layne, S. V. Lyman, B. A. Mello, J. M. Preses y J. F. Wishart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 5563.

27. G. F. P. Warnock, L. C. y J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2131.
28. P. J. Schlom, A. M. Morken, D. P. Eyman, N. C. Baenziger y S. J. Schauer, *Organometallics*, **1993**, *12*, 3461.
29. D. J. Darensbourg y J. A. Froelich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 4726.
30. *CrysAlisPro RED*, version 1.171.37.35: Oxford Diffraction Ltd., Oxford, U.K., 2014.
31. A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. C. Moliterni, G. Polidori y R. Spagna, *R. J. Appl. Crystallogr.*, **1999**, *32*, 115.
32. *SHELXL*: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **2008**, *A64*, 112.
33. *MERCURY, CSD 3.1* (build RC5); Cambridge Crystallographic Data Centre: Cambridge, U.K., 2013.
34. *WINGX*, version 1.80.05 (2009): L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**, *32*, 837.

